



#7

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 32 353.7  
**Anmeldetag:** 04. Juli 2000  
**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen/DE  
**Bezeichnung:** Kautschukmischungen mit Polyharnstoff-Füllstoffen  
**IPC:** C 08 L, B 60 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. April 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Faust

**Kautschukmischungen mit Polyharnstoff-Füllstoffen**

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kautschukmischungen aus Kautschuk und speziellen Polyharnstoff-Füllstoffen, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen sowie die Verwendung der Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten und Formkörpern aller Art, insbesondere Reifen mit niedrigem spezifischem Gewicht und geringer dynamischer Dämpfung, sowie die Vulkanisate und Formkörper selbst.

10

Zur Reduktion des Rollwiderstands und zur Gewichtsreduktion von Reifen sind in der Literatur eine Vielzahl von Maßnahmen beschrieben worden, u.a. auch die Verwendung von organischen Füllstoffen anstelle von Ruß, wie z.B. Kautschukgele (EP-A 405 216 und DE-A 4 220 563), Stärke (EP-A 795 581) oder Cellulosefasern (EP-A 905 186).

15

20 Reifen aus Polyharnstoff-polyurethanen beschreibt US-A 5 223 599. Die Polyharnstoff-polyurethane werden hier jedoch nicht als Füllstoff sondern als Elastomer verwendet und besitzen daher naturgemäß ganz andere physikalische Eigenschaften und eine weitaus geringere Hydrolysestabilität als die Kautschuke und -vulkanisate der vorliegenden Erfindung, die keine hydrolysierbaren Kautschukketten besitzen.

20

Die Herstellung und Verwendung von Polyharnstoffen wird auch in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley, New York 1988, Vol. 13, Seiten 212-243 beschrieben. Es ergeben sich jedoch hier keine Hinweise auf die Verwendung der speziellen Polyharnstoffe als Füllstoffe in Kautschuken.

25

Es wurde nun gefundenen, dass sich aus speziellen Polyharnstoffen mit einer bestimmten Teilchengröße und Kautschuken, Kautschukmischungen und -Vulkanisate mit besonders guten mechanischen und dynamischen Eigenschaften herstellen lassen,

30

die sich hervorragend zur Herstellung von hochverstärkten Formkörpern, insbesondere Reifen und technischen Gummiartikeln, eignen.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen bestehend aus einem Kautschuk und aus 1 bis 300, bevorzugt 5 bis 150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, eines Polyharnstoff-Füllstoffs mit einer Teilchengröße von 0,001 bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,01 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,01 bis 20  $\mu\text{m}$ , und gegebenenfalls weiteren Kautschukhilfsmitteln und Vernetzern.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Polyharnstoff-gefüllten Kautschukmischungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man mindestens ein Polyisocyanat mit mindestens einem Polyamin und/oder Wasser bei Temperaturen von -50 bis 250°C, bevorzugt 20 bis 150°C, in einem Lösungsmittel unter Ausfällung des Polyharnstoffs umsetzt, den erhaltenen Polyharnstoff mit  
15 einer Lösung eines Kautschuks vermischt und das Lösungsmittel entfernt.

Bevorzugt wird das bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen verwendete Lösungsmittel durch eine Wasserdampfdestillation entfernt.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Polyharnstoff durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem Polyamin in einer Kautschuklösung oder in einer Emulsion aus einer Kautschuklösung und Wasser hergestellt, so dass die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels hergestellt werden können.

25

Die Polyharnstoffe werden durch Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyaminen und/oder Wasser hergestellt und besitzen die oben genannten Teilchengrößen sowie Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte von  $\geq 200^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $\geq 220^\circ\text{C}$ . Ihre Glas-  
30 temperaturen liegen, sofern vorhanden, oberhalb von 50°C, bevorzugt oberhalb von 100°C.

Geeignete Polyisocyanate zur Herstellung der Polyharnstoffe sind z.B. Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), Polymethylen-polyphenylisocyanat (PMDI), Naphthalindiisocyanat (NDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (IPDI), Tris-(4-isocyanato-phenyl)-methan, Phosphorsäure-tris-(4-isocyanato-phenylester), Thiophosphorsäure-tris-(4-isocyanato-phenylester) sowie Oligomerisierungsprodukte, die durch Reaktion der genannten niedermolekularen Diisocyanate mit Diolen oder Polyalkoholen, insbesondere Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Penterythrit erhalten wurden, und einen Restgehalt an freien Isocyanatgruppen besitzen.

10 Ferner Oligomerisierungsprodukte, die durch Reaktion der genannten niedermolekularen Diisocyanate mit hydroxygruppenhaltigen Polyestern, wie z.B. Polyestern auf Basis Adipinsäure und Butandiol und Hexandiol mit Molgewichten von 400 bis 3.000, oder durch Reaktion mit hydroxygruppenhaltigen Polyether, wie Polyethylengykolen, Polypropylenglykolen, Polytetrahydrofuranen mit Molgewichten von 150

15 bis 3.000, erhalten wurden und einen Restgehalt an freien Isocyanatgruppen besitzen, ferner Oligomerisierungsprodukte, die durch Reaktion der genannten niedermolekularen Diisocyanate mit Wasser oder durch Dimerisierung oder Trimerisierung, wie z.B. dimerisiertes Toluoldiisocyanat (Desmodur TT) und trimerisiertes Toluoldiisocyanat, Isocyanatgruppen-haltige aliphatische Polyuretdione, z.B. auf Isophorondi-

20 isocyanatbasis erhalten wurden und einen Restgehalt an freien Isocyanatgruppen besitzen. Bevorzugte Gehalte an freien Isocyanatgruppen liegen bei 2,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%. Derartige Polyisocyanate sind bekannt und im Handel erhältlich. Siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV, Seiten 56-98, Georg Thieme Verlag

25 Stuttgart 1963, Encyclopedia of Chem. Technol., John Wiley 1984, Vol 13, Seiten 789-818, Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, VCH, Weinheim, 1989, Vol. A 14, Seiten 611-625, sowie die Handelsprodukte der Desmodur- und Crelan-Reihe (Bayer AG).

30 Geeignete Polyisocyanate sind auch blockierte Polyisocyanate, die unter den genannten Reaktionsbedingungen mit den Polyaminen reagieren können. Hierunter

fallen alle bereits genannten Polyisocyanate, wobei die Isocyanatgruppen jeweils mit geeigneten Abspaltergruppen blockiert sind, die bei höherer Temperatur wieder abspalten und die Isocyanatgruppen wieder freisetzen. Geeignete Abspaltergruppen sind insbesondere Caprolactam, Malonsäureester, Phenol und Alkylphenole, wie z.B. Nonylphenol sowie Imidazol und Natriumhydrogensulfit. Besonders bevorzugt sind Caprolactam-, Malonester und Alkylphenol-blockierte Polyisocyanate, insbesondere auf Basis Toluoldiisocyanat oder trimerisiertem Toluoldiisocyanat. Bevorzugte Gehalte an blockierten Isocyanatgruppen liegen bei 2,5 bis 30 %. Derartige blockierte Polyisocyanate sind bekannt und im Handel erhältlich. Siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV, Seiten 56-98, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963, sowie die Handelsprodukte der Desmodur- und Creolan-Reihe (Bayer AG).

Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), Polymethylenpolyphenylisocyanat (PMDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (IPDI), und Oligomerisierungsprodukte, die durch Reaktion der genannten niedermolekularen Diisocyanate mit Wasser oder mit Diolen oder Polyalkoholen, insbesondere Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan sowie Penterythrit, erhalten wurden und einen Restgehalt an freien Isocyanatgruppen besitzen, sowie Oligomerisierungsprodukte, die durch Dimerisierung oder Trimerisierung, wie dimerisiertes Toluoldiisocyanat (Desmodur TT) und trimerisiertes Toluoldiisocyanat, Isocyanatgruppen-haltige aliphatische Polyuretdione, z.B. auf Isophorondiisocyanatbasis, erhalten wurden und einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 2,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, besitzen.

Ganz besonders bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), Polymethylenpolyphenylisocyanat (PMDI) und/oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (IPDI).

Geeignete Polyamine sind aliphatische Di- und Polyamine, wie Hydrazin, Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1-Amino-3-methylaminopropan, 1,4-Diaminobutan, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Diaminododecan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, Trimethyl-1,6-hexan-diamin, Diethylentriamin, N,N',N''-Trimethyldiethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylenhexamin, Polyethylenimin mit Molgewichten zwischen 250 und 10.000, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Bis-(3-amino-propyl)-amin, Bis-(3-aminopropyl)-methylamin, Piperazin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, N-Cyclohexyl-1,3-propandiamin, Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan, Bis-aminomethyl-tricyclodecan (TCD-Diamin), o-, m- und p-Phenylendiamin, 1,2-Diamino-3-methylbenzol, 1,3-Diamino-4-methylbenzol (2,4-Diaminotoluol), 1,3-Bisaminomethyl-4,6-dimethylbenzol, 2,4- und 2,6-Diamino-3,5-diethyltoluol, 1,4- und 1,6-Diaminonaphthalin, 1,8- und 2,7 Diaminonaphthalin, Bis-(4-amino-phenyl)-methan, Polymethylen-polyphenylamin 2,2-Bis-(4-aminophenyl)-propan, 4,4'-Oxibisanilin, 1,4-Butandiol-bis-(3-aminopropylether), hydroxylgruppenhaltige Polyamine, wie 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, carboxylgruppenhaltige Polyamine, wie 2,6-Diamino-hexansäure. Ferner aminogruppenhaltige Polyether z.B. auf Basis von Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polytetrahydrofuran mit einem Gehalt an primären oder sekundären Aminogruppen von 0,25 bis ca. 6 mmol/g, bevorzugt 1 bis 6 mmol/g. Derartige aminogruppenhaltige Polyether sind im Handel erhältlich (z.B. Jeffamin D-400, D-2000, DU-700, ED-600, T-403 und T-3000 der Texaco Chem. Co.).

Besonders bevorzugte Polyamine sind Hydrazin, Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1-Amino-3-methylaminopropan, 1,4-Diaminobutan, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, 1,6-Diaminohexan, Diethylentriamin, N,N',N''-Trimethyldiethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylenhexamin, Polyethylenimin mit Molgewichten zwischen 250 und 10.000, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Isophorondiamin, 2,4-Diaminotoluol und 2,6-Diaminotoluol, Bis-(4-amino-phenyl)-methan, Polymethylen-polyphenylamin sowie aminogruppenhaltige Polyether z.B. auf Basis von Polyethylenoxid, Polypropylen-

oxid mit einem Gehalt an primären oder sekundären Aminogruppen von 1 bis 8 mmol/g.

5 Ganz besonders bevorzugte Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Polyethylenimin mit Molgewichten zwischen 250 und 10.000, 2,4-Diaminotoluol und 2,6-Diaminotoluol, Bis-(4-amino-phenyl)-methan sowie Polymethylen-polyphenylamin sowie aminogruppenhaltige Polyether, z.B. auf Basis von Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, mit einem Gehalt an primären oder sekundären  
10 Aminogruppen von 1 bis 8 mmol/g und Molgewichten zwischen 250 und 2000.

Zusätzlich zu den Polyaminen können noch Monoamine, wie Ammoniak, C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl-amine und Di-(C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl)-amine, sowie Arylamine, wie Anilin, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaryl-amine, und aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Mono-, Di-  
15 oder Poly-C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohole, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Mono-, Di- oder C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Aminosilane, wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan, sowie Polyether und Polyester mit Molgewichten zwischen 200 bis 10.000, die gegenüber den Polyisocyanaten reaktive Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen besitzen, eingesetzt werden. Beispiel für diese  
20 zusätzlich zu verwendenden Monomamine sind Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Dodecylamin, Octadecylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, beta-Alanin oder Aminocaprinsäure. Die Menge dieser zusätzlichen Amine, Alkohole, Carbonsäuren, hydroxyl- und/oder carboxylgruppenhaltiger Polyether und Polyester hängt von deren Gehalt an gegenüber den Polyisocyanaten reaktiven Gruppen ab und liegt bei 0  
25 bis 0,5 mol reaktive Gruppe pro Isocyanat-Äquivalent.

Die erfindungsgemäßen Polyharnstoff-Füllstoffe können - wie erwähnt - durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polyamin und/oder Wasser bei Temperaturen von -50 bis 250°C, bevorzugt 20 bis 150°C, in  
30 einem Lösungsmittel unter Ausfällung des Polyharnstoffs hergestellt werden. Bevorzugte Lösungs- bzw. Fällmittel sind neben Wasser aprotische Lösungsmittel, insbe-

sondere Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Octan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol und/oder Chlorbenzol.

5 In getrocknetem Zustand kann der Polyharnstoff-Füllstoff in aggregierter Form vorliegen. Die Aggregate lassen sich durch mechanische Bearbeitung, z.B. in einem Knetter, zerstören. Die Teilchengröße lässt sich beispielsweise durch Elektronenmikroskopie, Lichtstreuung oder Ultrazentrifuge ermitteln.

10 Ein besonders günstiges Verfahren zur Herstellung der Polyharnstoff-gefüllten Kautschukmischungen ist dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Polyisocyanat mit mindestens einem Polyamin und/oder Wasser in einem Lösungsmittel unter Ausfällung des Polyharnstoffs umsetzt, mit einer Lösung eines Kautschuks vermischt und das Lösungsmittel entfernt. Bevorzugt wird die Herstellung und Ausfällung des Polyharnstoff-Füllstoffs direkt in der Kautschuklösung durchgeführt.  
15 Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Polyharnstoff-Füllstoffe sofort in der gewünschten Teilchengröße anfallen.

Der Gehalt an Kautschuk in der Lösung kann hierbei in weiten Grenzen variiert werden und liegt in der Regel bei 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%. Aus  
20 ökonomischen Gründen werden möglichst hohe Gehalte an Kautschuk in der Lösung bevorzugt.

Die Umsetzung von Polyisocyanat mit Polyamin wird bevorzugt so durchgeführt, dass man das Polyisocyanat in dem Lösungsmittel oder einer Emulsion aus dem  
25 Lösungsmittel und Wasser vorlegt und anschließend Polyamin hinzumischt, oder indem man das Polyamin in dem Lösungsmittel oder einer Emulsion aus dem Lösungsmittel und Wasser vorlegt und das Polyisocyanat hinzumischt und mit der Kautschuklösung vermischt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung in der Kautschuklösung oder in einer Emulsion aus der Kautschuklösung und Wasser durchgeführt. Die Mengen an Polyisocyanat, Polyamin und gegebenenfalls Wasser richten sich nach dem gewünschten Füllgrad der resultierenden  
30



Kautschukmischung und nach den gewünschten Eigenschaften des Polyharnstoff-Füllstoffs, der durch Einsatz eines Überschusses an Polyamin beispielsweise noch gebundene Aminogruppen enthält, oder bei Einsatz eines Überschusses von Polyisocyanat noch gebundene Isocyanatgruppen enthält.

5

Bevorzugte Mengen-Verhältnisse von Polyisocyanat und Polyamin liegen bei 0,7 bis 1,3, insbesondere 0,8 bis 1,2 Mol Isocyanatgruppe pro Mol Aminogruppe. Wasser kann gegebenenfalls in großem Überschuß sowohl als Lösungs- bzw. Emulgiermittel als auch zur Reaktion eingesetzt werden, da es mit der Isocyanatgruppe zur Bildung von Aminogruppen führt, die anschließend mit den restliche Isocyanatgruppen ab-  
reagieren.

10

Zur Steuerung der Polyharnstoff-Teilchengröße können vor oder während des Herstellungsprozesses Emulgatoren und Dispergiermittel zugegeben werden. Als geeignete Emulgatoren und Dispergiermittel sind solche mit anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur, wie Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-Salz, Dioctylsulfosuccinat, Naphthalinsulfonsäure-Na-Salz, Triethylbenzylammoniumchlorid oder Polyethylenoxidether, wie Umsetzungsprodukte von Nonylphenol mit 3 bis 50 Mol Ethylenoxid pro Mol Nonylphenol. Die Mengen an Emulgatoren oder Dispergiermittel betragen ca. 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmenge an Polyharnstoff.

15

20

Die Reaktionszeiten bei den erfindungsgemäßen Verfahren liegen zwischen wenigen Sekunden bis zu mehreren Stunden.

25

30

Die Kautschuk-Lösung kann vor, während oder nach der Erzeugung des Polyharnstoff-Füllstoffs neben dem Kautschuk noch Füllstoffe, insbesondere Ruß und/oder Kieselsäure, sowie Kautschukhilfsmittel, wie Mineralöle, Pigmente und Stabilisatoren enthalten. Bevorzugte Mengen an Rußen sind 0,1 bis 100 Gew.-Teile, an Mineralölen 0,1 bis 50 Gew.-Teile und an Stabilisatoren 0,1 bis 3 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen mit Polyharnstoff-Füllstoffen eignen sich sowohl Naturkautschuk als auch Synthesekautschuke.

5 Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuk-technologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Coumpounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

	BR	Polybutadien
	ABR	Butadien/Acrylsäure-C1-4-alkylester-Copolymere
10	CR	Polychloropren
	IR	Polyisopren
	SBR	Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 20-50 Gew.-% und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% polaren ungesättigten Monomeren wie (Meth-)Acrylsäure, Hydroxiethyl-(meth-)acrylat, Acrylnitril oder Vinylpyridin
15	IIR	Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,01 bis 5 Gew.-% (Butylkautschuk)
	BR-IIR	Bromierte Isobutylen-Copolymerisate mit Bromgehalten zwischen 0,01 und 4 Gew.-% (Brombutylkautschuk)
20	CI-IIR	Chlorierte Isobutylen-Copolymerisate mit Chlorgehalten zwischen 0,01 und 4 Gew.-% (Chlorbutylkautschuk)
	IMS	Isobutylen / p-Methylstyrol-Copolymerisate
	BIMS	bromierte Copolymerisate mit 0,05 bis 3 Mol-% benzylich gebundenem Brom
25	NBR	Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-40 Gew.-% und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% weiteren polaren ungesättigten Monomeren, wie (Meth-)Acrylsäure, Hydroxiethyl-(meth-)acrylat oder Vinylpyridin.
	HNBR	teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk
30	EPM	Ethylen/Propylen-Copolymerisate
	EPDM	Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate, mit Diengehalten zwischen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%

FKM	Fluorkautschuk
CO	Polyepichlorhydrin
ECO	Copolymere von Epichlorhydrin und Ethylenoxid
EAM	Ethylen/Vinylacetat-Copolymere mit Vinylacetatgehalten von 20 bis
5	90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%
MQ, VMQ	Silikonkautschuk

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen, die die erfindungsgemäßen Füllstoffe enthalten, sind insbesondere Naturkautschuk, Polyisopren, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen wie z.B. in EP-A 447 066 (Silylgruppen), GB-A 2,085,896 (Sn-Gruppen), DE-A 19,832,458 (Hydroxylgruppen) und der deutschen Patentanmeldung Nr. 19 852 648.2 (Carboxylgruppen) beschrieben, modifiziert sein können, Polybutadienkautschuk mit hohem 1,4-cis-Gehalt (> 90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wurde, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von bis zu 75 %, Butylkautschuk, Brombutylkautschuk, Chlorbutylkautschuk sowie deren Mischungen von Interesse.

Neben den Polyharnstoff-Füllstoffen können die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen noch weitere Füllstoffe enthalten. Als weitere Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle bekannten in der Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffe in Betracht, diese umfassend sowohl aktive als auch inaktive Füllstoffe.

Zu erwähnen sind:

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 - 1000, vorzugsweise 20-400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10-400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenen-

falls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen;

- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20-400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10-400 nm;
  - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure;
  - Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln;
  - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
  - Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
  - Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
  - Ruße. Die hierbei zu verwendenden Russe sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- Bevorzugt werden als zusätzliche Füllstoffe hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße eingesetzt, wobei das Mischungsverhältnis von Polyharnstoff-Füllstoff zu Ruß und/oder Kieselsäure, bei 1:0,05 bis 30, besonders bevorzugt bei 1:0,1 bis 10 liegt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus noch andere Kautschukhilfsmittel enthalten, die beispielsweise der Vernetzung der Kautschukmischungen dienen, oder die die physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern.

Als Vernetzeragentien werden Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen oder Peroxide eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk. Darüber hinaus können, wie erwähnt, die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weitere Hilfsmittel, wie die bekannten Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Verstärkerharze, z.B. Phenolharze, Stahlcord-Haftmittel, wie

Kieselsäure/Resorcin/Hexamethylentetramin oder Cobalt-Naphtenat, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Füllstoffaktivatoren, insbesondere polysulfidische Silane, wie Bis-(triethoxisilylpropyl)-tetrasulfid, enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Kautschukhilfsmittel werden in den üblichen, bekannten Mengen eingesetzt, wobei sich die eingesetzte Menge nach dem späteren Verwendungszweck der Kautschukmischungen richtet. Üblich sind beispielsweise Mengen an Kautschukhilfsmitteln im Bereich von 2 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

10

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können auch hergestellt werden durch Abmischung der Kautschuke mit den separat hergestellten Polyharnstoff-Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen, Kautschukhilfsmitteln und Vernetzern in geeigneten Mischapparaturen, wie Knetern, Walzen oder Extrudern. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung der Kautschuk-Polyharnstoff-Mischung nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren aus der Kautschuk-Lösung.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Vulkanisaten, und hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, bevorzugt für die Herstellung von rollwiderstandsarmen Reifenlaufflächen, insbesondere solche auf Basis BR, IR, NR oder SBR-Kautschuken, dämpfungsarmen Reifenseitenwänden für Reifen mit Notlaufeigenschaften, wie in US-A 5 368 082, 5 427 166, 5 511 599 sowie EP-A 475 258 beschrieben, sowie gasdichten und dämpfungsarmen Reifen-Innerliner, insbesondere solche auf Butyl-, Brombutyl- oder Chlorbutylkautschukbasis, dienen.

20

25

Bevorzugt werden die Kautschukmischungen zur Herstellung von Reifen und technischen Gummiartikeln verwendet.

30

Ein zusätzlicher Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kautschukvulkanisate, Kautschukformkörper aller Art, insbesondere Reifen und technische Gummiartikel, die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen in üblicher Weise hergestellt werden.

**Beispiele:****Beispiel 1:      Mischung aus L-SBR und 50 phr Polyharnstoff-Füllstoff auf TDI-Basis**

5

Eine Lösung von 500 g Buna VSL 5025-0 (Lösungs-SBR mit 25 Gew.-% gebundenem Styrol, Bayer AG) in 4 l Cyclohexan wurde mit 186,2 g Desmodur T 80 (Toluylen-2,4/2,6-diisocyanat-Gemisch (80:20) der Bayer AG) versetzt. Dann wurden unter Rühren (150 UpM) bei 60°C in 5 Minuten 64,2 g Ethylendiamin zudosiert und eine Stunde bei 80°C weitergerührt. Es entstand eine homogene Dispersion von Polyharnstoff-Teilchen mit einem Teilchendurchmesser zwischen 0,1 bis 6 µm, davon 50 % der Teilchen  $\leq 0,8$  µm (gemessen mittels Ultrazentrifuge). Daraufhin wurden 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) eingerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf (105°C) abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 746 g homogene Polyharnstoffgefüllte L-SBR-Kautschukmischung mit der Viskosität ML 1+4 (100°C) 110. Der Polyharnstoff-Füllstoff besitzt einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt >240°C (nach DSC). Die Glasstemperatur der Kautschukmischung lag bei -19°C, der Polyharnstoff-Füllstoff besaß keine Glasstemperatur.

20

**Beispiel 2:      Mischung aus Polybutadienkautschuk und 50 phr Polyharnstoff-Füllstoff auf TDI-Basis**

Eine Lösung von 400 g Buna CB 25 (Polybutadienkautschuk, Nd-Typ, Bayer AG) in 4 l Cyclohexan wurde mit 147,9 g Desmodur T 80 (Toluylen-2,4/2,6-diisocyanat-Gemisch (80:20) der Bayer AG) versetzt. Dann wurden unter Rühren (150 UpM) bei 60°C in 10 Minuten 51 g Ethylendiamin zudosiert.. Anschließend wurde eine Stunde bei 80°C weitergerührt. Es entstand eine homogene Dispersion von Polyharnstoff-Teilchen mit einem Teilchendurchmesser zwischen 0,1 bis 6 µm (gemessen mittels Ultrazentrifuge). Daraufhin wurden 2 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) eingerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf (105°C) ab-

25

30

destilliert. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 596 g homogene Polyharnstoff-gefüllte BR-Kautschukmischung mit der Viskosität ML 1+4 (100°C) 160.

5     **Beispiel 3:        Mischung aus L-SBR und 50 phr Polyharnstoff-Füllstoff auf MDI-Basis**

10     Eine Lösung von 500 g Buna VSL 5025-0 (Lösungs-SBR mit 25 Gew.-% gebundenem Styrol, Bayer AG) in 4 l Cyclohexan wurde mit 201,8 g Desmodur 44 M (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat der Bayer AG) versetzt. Dann wurden unter Rühren (100 UpM) bei 60°C in 5 Minuten 48,4 g Ethylendiamin zudosiert und eine Stunde bei 80°C weitergerührt. Es entstand eine Dispersion von Polyharnstoff-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,1 bis 6 µm (gemessen mittels Ultrazentrifuge). Daraufhin wurden 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020  
15     (Bayer AG) eingerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf (105°C) abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 70° C im Vakuum erhielt man 750 g homogene Polyharnstoff-gefüllte L-SBR-Kautschukmischung.

20     **Beispiel 4:        Mischung aus Butylkautschuk und 50 phr Polyharnstoff auf TDI-Basis**

25     Eine Lösung von 250 g Butylkautschuk Polysar Butyl 402 (Butylkautschuk mit 2,2 Mol-% Restdoppelbindungsgehalt, ML 1+ 4 (125°C): 33, Bayer AG) in 2 l Cyclohexan wurde mit 400 ml Wasser und 32,1 g Ethylendiamin versetzt. Dann tropfte man zu diesem Gemisch bei 40°C unter Rühren (200 UpM) innerhalb von 10 Minuten 93,1 g Desmodur T 80 (Toluylendisocyanat-2,4/2,6-diisocyanat-Gemisch (80:20), Bayer AG) hinzu und rührte 1 Stunde bei 80°C nach. Es entstand eine feinteilige weiße Dispersion mit einer Teilchengröße zwischen zwischen 1 bis 50 µm (bestimmt mittels Lichtmikroskop). Dann setzte man 1 g Vulkanox 4020 (Stabilisator der Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab.  
30     Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man eine schneeweiße Kautschuk-



mischung mit 50 phr Polyharnstoff-Füllstoff und einer Viskosität ML 1+4 (100°C) 96.

**Beispiel 5: Mischung aus Hydriertem NBR-Kautschuk und 25 phr Polyharnstoff auf TDI-Basis und Diethylentriamin**

5

Eine Lösung von 375 g HNBR-Kautschuk Therban C 3467 (HNBR mit 34 % Acrylnitrilgehalt, 5,5 % Restdoppelbindungsgehalt, Bayer AG) in 3 l Chlorbenzol wurde mit 300 ml Wasser und 26,6 g Diethylentriamin versetzt. Dann tropfte man zu diesem Gemisch bei 60°C unter Rühren (160 UpM) innerhalb von 10 Minuten 67,2 g Desmodur T 80 (Toluyldisocyanat-2,4/2,6-diisocyanat-Gemisch (80:20), Bayer AG) hinzu und rührte 1 Stunde bei 80°C nach. Es entstand eine feinteilige weiße Dispersion mit einer Teilchengröße zwischen 1 bis 50 µm (bestimmt mittels Lichtmikroskop). Dann setzte man 1 g Vulkanox 4020 (Stabilisator der Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man eine weiße HNBR-Kautschukmischung mit 25 phr Polyharnstoff-Füllstoff und einer Viskosität ML 1+4 (100°C) 120.

10

15

**Beispiele 6 bis 12: Weitere Polyharnstoff-gefüllte Kautschukmischungen**

20

Es wurde gemäß dem Herstellungsverfahren von Beispiel 1 vorgegangen, wobei die nachfolgenden Kautschuke, Lösungsmittel, Polyisocyanate und Polyamine eingesetzt wurden. Die Stabilisierung erfolgte wie in Beispiel 1 durch Zugabe von 2,5 g Vulkanox 4020 (Bayer).

25

Beispiel Nr.	Kautschuk	Lösungs- mittel	Polyisocyanat	Polyamin	Dispersion		Endprodukt	
					Aussehen unter dem Lichtmikroskop	Teilchengröße nach Ultrazentrifuge	Füllstoff- gehalt	ML 1+4 (100° C)
6	Butylkautschuk Butyl 402 (Bayer) (2,2 % Restdoppelbindungsgehalt)  500 g	Cyclohexan  4 l	Toluylendiisocyanat Desmodur T80 (Bayer AG)  372,4 g (2,14 mol)	Ethylendiamin  128,4 g (2,14 mol)	feinteilige homogene Dispersion ohne Grobanteil (> 20 µm)	0,1 - 6 µm	100 phr	135
7	EPDM-Kautschuk Buna EP T 2450 (Bayer) (4 % ENB-Gehalt, Ethylengehalt 59 %)  500 g	Cyclohexan  4 l	Toluylendiisocyanat Desmodur T80 (Bayer AG)  92,2 g (0,53 mol)	Ethylendiamin  31,8 g (0,53 mol)	feinteilige homogene Dispersion ohne Grobanteil (> 20 µm)	0,1 - 6 µm	24,8 phr	62
8	EPDM-Kautschuk Buna EP T 2450 (Bayer) (4 % ENB-Gehalt, Ethylengehalt 59 %)  500 g	Cyclohexan  4 l	Toluylendiisocyanat Desmodur T80 (Bayer AG)  186,2 g (1,07 mol)	Ethylendiamin  64,2 g (1,07 mol)	feinteilige homogene Dispersion ohne Grobanteil (> 20 µm)	0,1 - 6 µm	50 phr	101
9	L-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0 (Bayer) (25 Gew. % Styrol, 50 Gew. % 1.2-geb. Butadien)  500 g	Cyclohexan  4 l	Toluylendiisocyanat Desmodur T80 (Bayer AG)  179,2 g (1,03 mol)	Diethylentriamin  70,7 g (0,686 mol)	feinteilige homogene Dispersion ohne Grobanteil (> 20 µm)	0,1 - 6 µm	50 phr	132
10	L-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0 (Bayer) (25 Gew. % Styrol, 50 Gew. % 1.2-geb. Butadien)  500 g	Cyclohexan  4 l	Hexamethyldiisocyanat  177,5 g (1,055 mol)	Diethylentriamin  72,4 g (1,055 mol)	feinteilige Dispersion mit Grobanteil (20 - 100 µm)		50 phr	115
11	L-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0 (Bayer) (25 Gew. % Styrol, 50 Gew. % 1.2-geb. Butadien)  500 g	Cyclohexan  4 l	Desmodur N 3200 (Bayer), Polyisocyanat auf HDI-Basis mit NCO-Gehalt 23 Gew. %  210,3 g (1,15 mol NCO)	Diethylentriamin  39,6 g (0,38 mol)	feinteilige homogene Dispersion ohne Grobanteil (> 20 µm)	0,1 - 6 µm	50 phr	100
12	Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk Levapren 450 (Bayer) (45 % Vinylacetat, ML 1+4 (100° C):20  500 g	Cyclohexan  4 l	Toluylendiisocyanat Desmodur T80 (Bayer AG)  186,2 g (1,07 mol)	Ethylendiamin  64,2 g (1,07 mol)	feinteilige homogene Dispersion Teilchengröße 1 - 15 µm		50 phr	46

**Patentansprüche:**

1. Kautschukmischungen bestehend aus einem Kautschuk und 1 bis 300 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, eines Polyharnstoff-Füllstoffs mit einer Teilchengröße von 0,001 bis 500  $\mu\text{m}$  und gegebenenfalls weiteren Kautschukhilfsmitteln und Vernetzern.  
5
2. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischungen 5 bis 150 Gew.-Teile Polyharnstoff-Füllstoffe, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, enthalten.  
10
3. Verfahren zur Herstellung der Polyharnstoff-gefüllten Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyisocyanat mit einem Polyamin und/oder Wasser bei Temperaturen von  $-50$  bis  $250^{\circ}\text{C}$  in einem Lösungsmittel unter Ausfällung des Polyharnstoffs umsetzt, den erhaltenen Polyharnstoff mit einer Lösung eines Kautschuks vermischt und das Lösungsmittel entfernt.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Polyisocyanats mit dem Polyamin in einer Lösung eines Kautschuks oder in einer Emulsion aus Kautschuklösung und Wasser durchführt.  
20
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mengenverhältnisse von eingesetztem Polyisocyanat zu eingesetztem Polyamin bei 0,7 bis 1,3 Mol Isocyanatgruppe pro Mol Aminogruppe liegt und das Wasser gegebenenfalls in großem Überschuß eingesetzt wird.  
25
6. Verwendung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern und Vulkanisaten, insbesondere zur Herstellung von technischen Gummiartikeln und Reifen.  
30

7. Vulkanisate, insbesondere technische Gummiartikel und Reifen, erhältlich unter Verwendung von Kautschukmischungen nach Anspruch 1.

### **Kautschukmischungen mit Polyharnstoff-Füllstoffen**

#### **Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen bestehen aus einem Kautschuk und speziellen Polyharnstoff-Füllstoffen mit einer Teilchengröße von 0,001 bis 500  $\mu\text{m}$  und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten und Kautschukformkörpern mit niedrigem spezifischem Gewicht und geringer dynamischer Dämpfung, insbesondere zur Herstellung von dämpfungsarmen Reifen. Des weiteren können sie verwendet werden in technischen Gummiartikeln mit einem hohen physikalischen Anforderungsprofil.